



S U O M I - F I N L A N D
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84562

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 27 12 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 37/02, 19/24

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	900252
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.01.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.01.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.07.91
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.09.91

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Suntola, Tuomo, Vasamatie 25, 02630 Espoo, (FI)
2. Lakomaa, Eeva-Liisa, Soukanahde 7 F 116, 02360 Espoo, (FI)
3. Knuuttila, Hilikka, Torpparintie 4, 06400 Porvoo, (FI)
4. Knuuttila, Pekka, Torpparintie 4, 06400 Porvoo, (FI)
5. Krause, Outi, Kuusitie 22 A 2, 04130 Sipoo, (FI)
6. Lindfors, Sven, Nuottamiehentie 8, 02230 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Ky

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laite heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi
Förfarande och anordning för framställning av heterogena katalysatorer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB C 1105564 (B 01j 11/32), US A 3637637 (C 08f 1/66), US A 4439543 (C 08F 4/24)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite kantajasta ja sen pintaan kiinnittyneestä ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta osaslajista koostuvan heterogeenisen katalyytin valmistamiseksi. Menetelmän mukaan kantajan pintaa ensin haluttaessa esikäsittellään. Katalyyttisesti aktiivista osaslajia sisältävä katalyyttireagenssi höyrystetään ja höyry johdetaan reaktiotilaan, jossa se saatetaan kosketuksiin kantajan kanssa. Kantajaan sitoutumaton katalyyttireagenssi poistetaan kaasufaasissa reaktio-tilasta. Tarvittaessa jälkikäsitellään kantajaan sitoutunutta osaslajia sen muuttamiseksi katalyyttisesti aktiiviseen muotoon. Keksinnön mukaan katalyyttireagenssi tuodaan kaasufaasissa ylimäärin suhteessa pinnan sidospaikkoihin. Kantajan lämpötila pidetään höyryn kondensoitumislämpötilaa korkeampana ja samalla niin korkeana, että saadaan aikaan aktiivisen osaslajin ja kantajan välisten sidosten muodostumiseen tarvittava termien aktivoitien energia. Kiinnittämällä katalyyttisesti aktiivinen osaslaji tällä tavalla kantajaan voidaan saada aikaan heterogeeninen katalyytti, jonka aktiivisuus pienelläkin aktiivisen osaslajin määrällä on korkea.

Menetelmä ja laite heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä kantajasta ja sen pintaan kiinnittyneestä ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta osaslaajista koostuvan heterogeenisen katalyytin valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan kantajan pintaa ensin haluttaessa esikäsitellään. Katalyyttisesti aktiivista osaslaajia sisältävä katalyyttireagenssi höyrytetään ja höyry johdetaan reaktiotilaan, jossa se saatetaan kosketuksiin kantajan kanssa. Kantajaan sitoutumaton katalyyttireagenssi poistetaan kaasufaasissa reaktiostilasta. Tarvittaessa jälkikäsitellään kantajaan sitoutunutta osaslaajia sen muuttamiseksi katalyyttisesti aktiiviseen muotoon.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 13 johdannon mukaista laitetta heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi.

Tekniikan tason osalta viitataan seuraaviin julkaisuihin:

1. GB-patenttijulkaisu 1,105,564 (1968),
2. US-patenttijulkaisu 4,262,102 (1981),
3. US-patenttijulkaisu 4,362,654 (1982)
4. US-patenttijulkaisu 4,380,616 (1983)
5. Kase, A., Asakura, K., Egawa, C. ja Iwasawa, Y., New Pd/Ultra-Thin Amorphous-Oxide Layer/ZSM-5 Catalysts for Selective Formation of Propane from CO/H₂, Chem. Lett. 6 (1986) 855-858
6. Asakura, K. ja Iwasawa, Y., The Surface Structure and Catalytic Properties of One Atomic Layer Amorphous Niobium Oxide Attached on Silicon Dioxide, Chem. Lett. 6 (1986) 859-862

dista muuttuu reversiibelisti muodosta toiseen. Näin ollen impregnoinnin tai ionivaihdon aikana happamuutta ei pystytä kontrolloimaan.

Edellä mainittujen haittojen lisäksi liuottimissa on usein epäpuhtauksia, jotka voivat vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen.

Esitettyjen nestefaasimenetelmien epäkohtien poistamiseksi on kehitetty erilaisia kaasufaasimenetelmiä.

Viitteessä [1] on esitetty menetelmä, jossa reniumheptoksidia kuumennetaan $150^{\circ}\dots 700^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan, minkä jälkeen sen annetaan kondensoitua alumiinioksidikantajalle, jonka lämpötila on alle 50°C . Vaihtoehtoisesti annetaan reaktion tapahtua $500\dots 600^{\circ}\text{C}$:ssa, jolloin Re_2O_7 jo hajoaa osaksi metalliseksi reniumiksi ja kondensoituu alumiinioksidille. Julkaisussa on esitetty esimerkki, jonka mukaisesti valmistettu katalyytti sisälsi 14 % Re_2O_7 :ää.

Kolmessa seuraavassa viitteessä [2, 3 ja 4] on esitetty menetelmiä kromi/silika-katalyyttien valmistamiseksi. US-patenttijulkaisun 4,262,102 mukaan alkuaine-kromi höyrystetään lämmittämällä se $1400^{\circ}\dots 1700^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan tyhjiömetallihöyrystimessä, jolloin kromi sublimoituu kaasufaasista jäähdytetyn kantajan päälle pienten hiukkasten muodossa [2]. US-patenttijulkaisuissa 4,362,654 ja 4,380,616 esitettyjen ratkaisujen mukaan silika-kantaja ja pala kromimetalia sijoitetaan samaan pyöreäpohjaiseen kolviin, joka evakuoidaan, minkä jälkeen silikaa sekoitetaan kolvissa magneettisekoittajalla ja kromi höyrystetään sähkövastuksilla [3 ja 4]. Tässäkin tapauksessa kromi kiinteytyy pieninä hiukkasina kantajan pintaan.

Edellä esitetyn tyyppisissä menetelmissä aktiivisen metallin dispergoituminen voi olla heterogeenista eikä aktiivisen kompleksin syntymistä katalyytillä vielä ymmärretä kunnolla.

Tokion yliopiston kemian osastolla on valmistettu erilaisia katalyyttejä, joissa kantajan pintaan on kiinnitetty erittäin

tuontia kantajan pinnalle on tämä kuumennettu hapettavissa olosuhteissa, esim. ilmassa, noin $400...1000^{\circ}\text{C}$:ssa kantajan OH-ryhmien poistamiseksi. Hapettavan käsittelyn jälkeen on suoritettu typpi- tai argonkaasuhuuhtelu hapen poistamiseksi. Normaalipaineessa ja $100...400^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa on tämän jälkeen injektoitu lähtöaineen tunnettu määrä, esimerkiksi tapauksissa $0,5...4$ ml kromyylikloridia, kantajan läpi johdettavaan typpikaasuvirtaukseen, jolloin lähtöaineen höyryt ovat päässeet reagoimaan kantajan hydroksyyli-ryhmien kanssa. Reagoimaton lähtöainehöyry on poistettu reaktorista.

Heterogeenisissä katalyyteissä käytettävien kantaja-aineiden jauhehiukkasten pinta on rakenteellisesti epähomogeeninen. Zeoliittien tapauksessa myös materiaalin kiderakenne on mutkikas sisältäen mm. $0,3...0,7$ nm:n huokosaukkoja. Edellä mainittujen seikkojen vuoksi kantajamateriaalin pinta on kemiallisesti epähomogeeninen ja sisältää lukuisan määrän eriarvoisia sidospaikkoja pinnalle tuoduille uusille atomeille tai molekyyleille. Edellä esitettyjen viitteiden [5...10] mukaisilla menetelmillä on metallin tai metalliyhdisteen hallittu kiinnittäminen vaikeasti toteutettavissa.

Tekniikan tason mukaan toimittaessa on myös vaikea saada aikaan homogeeninen dispergoituminen kantajan pinnalle.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi kaasufaasista.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että katalyyttireagenssi tuodaan kaasufaasissa ylimäärin suhteessa pinnan sidospaikkoihin. Kantajan lämpötila pidetään höyryn kondensoitumislämpötilaa korkeampana ja samalla niin korkeana, että saadaan aikaan aktiivisen osaslajin ja kantajan välisten sidosten muodostumiseen tarvittava terminen aktivointienergia.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

piidioksidista (silikageelistä), alumiinioksidista, thoriumoksidista, zirkoniumoksidista, magnesiumoksidista tai näiden seoksesta. Tämän tyyppiset kantajat ovat oleellisesti katalyyttisesti inaktiivisia. Kantajana voidaan myös käyttää ainetta, joka jo omalta osaltaan katalysoi haluttua kemiallista reaktiota. Esimerkkeinä mainittakoon luonnolliset ja synteettiset zeoliitit. Myös inaktiiviset kantajat, joiden pintaan on sitoutunut katalyyttisesti aktiivisen aineen osaslajeja, ovat tämän hakemuksen puitteissa kantajia. Niinpä esim. valmistettaessa bimetallikatalyyttejä, muodostaa kantajaan kiinnittynyt ensimmäinen osalaji osan toisen osalajin kantajapinnasta.

Reaktiotila on se tila, jossa kantaja ja reagenssit saataan vuorovaikutukseen keskenään.

Aktiivisella osalajilla tarkoitetaan kantajan pinnassa olevaa katalyyttisesti aktiivista komponenttia, joka voi olla esim. atomin, ionin, molekyylin, kemialliseen yhdisteen tai kompleksin muodossa. Tavallisesti aktiivinen osalaji käsittää kantajan pinnalla olevan metalli-ionin tai -atomin tai metalliyhdisteen.

Kemisorptiolla tarkoitetaan yleisesti ottaen prosessia, jossa kaasumainen, nestemäinen tai liuennut aine kiinnittyy tai sitoutuu kiinteään aineen tai nesteen pintaan siten, että muodostuu oleellisesti kemiallinen sidos.

Fysisorptio on puolestaan oleellisesti fysikaalinen kiinnittyminen, jossa aine kiinnittyy toisen aineen rajapintaan molekyylien välisten voimien, eli nk. van der Waals-voimien vaikutuksesta.

Kondensaatiolla tarkoitetaan höyryjen ja kaasujen muuttumista nesteeksi tai vastaavasti kiinteäksi aineeksi jäähdytyksen vaikutuksesta.

Esillä oleva menetelmä käsittää periaatteessa kolme vaihetta, joista esi- ja jälkikäsittelyvaiheet ovat edullisia

tunnin ajan valitussa esikäsittelylämpötilassa, joka on joko korkeampi, yhtä korkea tai matalampi kuin kiinnityksessä käytetty lämpötila. Sopiva esikäsittelylämpötila vaihtelee kantajan, kiinnitettävän katalyyttisesti aktiivisen osalajin sekä valitun kiinnityslämpötilan mukaan. Reaktiolämpötilaa korkeampi esikäsittely johtaa suurimmalla todennäköisyydellä stabiiliin ja toistettavaan pintatilanteeseen itse reaktio- vaiheessa. Liian korkea esikäsittelylämpötila saattaa kuitenkin muuttaa haluttua kantajan pintarakennetta. Liian matalassa lämpötilassa ei taas saada pintaan fysikaalisesti kiinnittyneitä ei-toivottujen aineiden molekyylejä tehokkaasti poistetuiksi.

Kantajalle suoritettavassa kemiallisessa käsittelyssä kantajaa voidaan käsitellä kemiallisella yhdisteellä, kuten vedellä (vesihöyryllä) hydroksyyliyhymien muodostamiseksi pintaan tai vastaavasti vettä poistavalla yhdisteellä hydroksyyliyhymien poistamiseksi. Kantajaa voidaan myös käsitellä haihtuvalla metalli-yhdisteellä, kuten magnesium- tai titaaniyhdisteellä.

On myös mahdollista yhdistää edellä mainitut lämpökäsittely ja kemiallinen käsittely, jolloin kantajaa ensin lämmitetään haluttuun lämpötilaan/halutussa lämpötilassa, minkä jälkeen kemiallinen aine, esimerkiksi vesihöyry, tuodaan kosketuksiin pinnan kanssa. Niinpä eräässä keksinnön suoritusmuodossa kantajaa esikäsitellään korotetussa lämpötilassa adsorboituneen veden poistamiseksi. Tämän jälkeen kantajan lämpötila mahdollisesti muutetaan ja vesihöyryn annetaan vaikuttaa pintaan uusien hydroksyyliyhymien kemisorboimiseksi siihen. Varsinainen reaktio suoritetaan lopuksi samassa tai muutetussa lämpötilassa.

Aktiivisen osalajin kiinnittäminen

Pinnaltaan aktivoitu kantaja saatetaan vuorovaikutukseen kiinnitettävää komponenttia eli osalajia sisältävän höyryn kanssa. Kuten yllä mainittiin optimoidaan lämpötila ja aika

Keksinnön avulla saadaan aikaan huomattavia etuja. Niinpä esimerkiksi kromi-titaani/piidioksidi- ja renium/alumiini-oksidi-katalyyteillä on havaittu aktiivisuutta matalammilla metallipitoisuuksilla kuin ennestään tunnetuilla valmistusmenetelmillä tehdyillä katalyyteillä on julkaistu. Tämä viittaa metallin tasaisempaan jakautumiseen kuin liuoksista valmistetuissa katalyyteissä. Katalyytin valmistuksessa metallin kiinnittämisen säädeltävyys paranee. Useamman metallin kiinnittäminen on helpompaa kuin liuoksesta. Samaan kantajaan voidaan kiinnittää metalli eri yhdisteinä, jolloin voidaan saada tarvittavia ligandeja katalyyttiin. Reagensseista aiheutuvat epäpuhtaudet katalyytissä pienenevät. Prosessilämpötilaa voidaan joissain tapauksissa alentaa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa erilaisista perustyyppiä olevia heterogeenisiä katalyyttejä. Esimerkkeinä mainittakoon öljynjalostuksessa käytetyt katalyytit, metateesikatalyytit ja polymerointikatalyytit. Mainittuja katalyyttien pääryhmiä edustavat sinkki/zeoliitti-, renium/-alumiinioksidi- ja kromi/piidioksidi-katalyytit. Myös muut jalometallikatalyytit ja siirtymä-metallikatalyytit voivat tulla kyseeseen.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja suoritusesimerkkien avulla. Todettakoon, että annettavassa selostuksessa on kuvattu ainoastaan muutama keksinnön edullinen suoritusmuoto. Keksinnön puitteissa voidaan kuitenkin ajatella alla esitettävistä yksityiskohdista poikkeaviakin ratkaisuja.

Kuviossa 1 on esitetty eräs keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen käytettävän vaihtoehtoisen reaktoriratkaisun läpileikkaus sivukuvantona.

Kuvioissa 2 ja 3 on esitetty Zn:n kiinnittymistä zeoliittikantajan pintaan kiinnityslämpötilan funktiona.

Kuviossa 4 on esitetty kantajan esikuumennuksen vaikutus kromin sitoutumiseen piidioksidille CrO_2Cl_2 :sta.

kaasua (kuljetuskaasu) johdetaan nuolen osoittamasta kohdasta putkeen. Kaasun virtausta säädetään säätöelimellä 17. Astiaa 16, jota seuraavassa myös kutsutaan kuumalähteeksi, käytetään ympäristön lämpötilassa kiinteille tai nestemäisille reagensseille. Reagenssi höyrystetään tällöin lämmittämällä se haluttuun höyrystymislämpötilaan lämmittimien 8 ja 9 avulla. Säättämällä elimen 17 avulla kaasuvirtauksen määrää voidaan kontrolloida kuumalähteessä synnytetyn reagenssihöyryn siirtoa reaktiokammioon 4.

Toiseen syöttöputkeen 13 on yhdistetty kaksi kaasulähdettä 14 ja 15, joita käytetään ympäristön lämpötilassa höyry- ja vastaavasti nestemäisten reagenssien syöttämiseksi. Kaasulähteestä 14, joka tyypillisesti voi olla kaasupullo, syötetään venttiilin 18 kautta ylipaineista reagenssia syöttöputkeen 13. Kaasulähdettä 15 käytetään taas reaktiokammioon nähden alhaisemman höyrynpaineen omaavia reagensseja varten. Nämä ovat tavallisesti nestemäisiä huoneenlämpötilassa. Säätöelimien, eli esim. venttiilien 19, 20, 21 avulla kontrolloidaan reagenssien siirtymistä kaasulähteestä 15 syöttöputkeen 13. Syöttöputki 13 on yhdistetty ennen säätöelintä 21 kuljetuskaasulähteeseen nuolen osoittamasta kohdasta (putkenosa 26). Kaasulähteistä 14 ja 15 syötettävien reagenssien kuljetuskaasuina käytetään sopivimmin inerttikaasuja, kuten typpeä ja/tai argonia.

Kemiallisessa esikäsittelyssä tarvittavat reagenssit syötetään vastaavasti läheistä 14, 15 tai 16.

Suoritus-esimerkissä käytettävään laitteistoon liittyy vielä massaspektrometri 22, jolla analysoidaan kaasumaiset reaktiotuotteet säätöelimen 27 kautta imettävästä näytteestä. Massaspektrometrissä on myös kaksiosainen pumppusovitelma 23, joka käsittää esipumpun ja suurtyhjiöpumpun.

Laitteistoa käytetään seuraavasti:

Kantajen 6 sopiva määrä sijoitetaan reaktiokammion 4 näyteastiaan 5. Suoritus-esimerkeissä, joissa toimitaan suhteelli-

Käytettäessä kaasumaisia reagenssejä, nämä syötetään kaasunlähteistä 14 tai 15. Huoneenlämpötilassa kaasumaiset reagenssit syötetään sopivimmin paineistetusta kaasupullosta 14 ja nestemäiset reagenssit nestesäiliöstä 15. Syöttöputken 13 kautta virtaavia reagenssejä lämmitetään haluttuun lämpötilaan lämmityselinten 8 ja 9 avulla. Pyritään aina pitämään syöttöputken lämpötila reagenssien kondensaatiolämpötilaa korkeampana.

Prosessia jatketaan kunnes haluttu pintareaktio on edennyt kyllästystilaan. Tämän jälkeen lopetetaan reaktanttien syöttö. Lämpötila ja paine saatetaan normaalitilaan (STP). Tarvittaessa katalyytti poistetaan laitteistosta suojakaasuympäristössä.

Katalyyttien valmistus

1. Kantajat ja reagenssit

Zeoliittikantajana oli HZSM5-zeoliitin ja piidioksidin seos.

Zeoliitti valmistettiin seuraavasti: 2300 g tetrapropyyliammoniumbromidia, 100 g natriumaluminaattia, 2760 g silikageeliä (Ludox), 114 g natriumhydroksidia ja 18500 g vettä lisättiin autoklaaviin, minkä jälkeen lämpötila nostettiin 165°C:seen ja kemikaalien annettiin reagoida 144 tunnin ajan. Sitten jäähdytettiin seos nopeasti huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen tuote otettiin talteen ja pestiin 150 litralla vettä. Saatu tuote kuivattiin 24 h 120°C:ssa ja kalsinoitiin 540°C:ssa 15 tunnin ajan. Natriumia sisältävä zeoliitti ionivaihdettiin 5 paino-%:sella ammoniumnitraattiliuoksella. Ionivaihdettu tuote kuivattiin 24 h 120°C:ssa. Sen jälkeen zeoliitti kalsinoitiin 540°C:ssa 15 tunnin ajan.

Kun HZSM5-zeoliitti (Si/Al = 40) oli valmis, sekoitettiin 100 g zeoliittia, 100 ml silikageeliä (Ludox AS-40) sekä 10 ml vettä huhmarissa, leivottiin paakuiksi, kuivattiin 115°C:ssa 12 tuntia, murskattiin ja kalsinoitiin 540°C:ssa 2 h.

Esimerkki 1:

Sinkki/zeoliitti-katalyytin valmistus

Tällä esimerkillä havainnollistetaan metallin kiinnittämistä alkuaineesta kantajan pintaan. Esimerkissä tarkastellaan edelleen reaktiolämpötilan vaikutusta kiinnittyneeseen metallimäärään.

Zn/zeoliitti-katalyyttiä käytetään öljynjalostuksessa mm. katalysoimaan butaanin konversiota aromaattisiksi yhdisteiksi.

Valmistettiin useita katalyyttejä kiinnittämällä sinkkiä zeoliitin pintaan. Kantaja, jonka määrä oli 2...10 g, sijoitettiin reaktiokammion näyteastiaan, jossa sille suoritettiin lämpökäsittely 430... 465°C:ssa typpikaasuvirtauksessa paineen ollessa 2...5 mbar. Esikäsittelyaika oli 2...24 tuntia.

Metallista sinkkiä, joka oli sijoitettu kuumalähteeseen, kuumennettiin 430°C:seen ja sinkkihöyryjä johdettiin reaktiotilaan. Reaktiotilan lämpötila pidettiin jokaisessa kokeessa yli 430°C:n, jotta sinkin kondensoituminen zeoliitin pintaan voitaisiin estää. Sinkkihöyryn annettiin reagoida zeoliitin kanssa 1...4 tunnin ajan.

Valmiiden katalyyttien Zn-pitoisuudet olivat 0,03...10 paino-%.

Muutamaa näin valmistettua katalyyttiä käsiteltiin vielä tämän jälkeen rikillä. Elementaari-rikkiä sijoitettiin kuumalähteeseen ja siitä höyrystettiin rikkihöyryjä, joiden annettiin reagoida Zn/zeoliitti-katalyytin kanssa 465°C:ssa.

Zn:n sitoutuminen reaktiolämpötilan funktiona on esitetty kuviossa 2. Kuviossa on vain esitetty ne tulokset, jotka on saatu, kun kantajaa oli esilämmitetty 2 tuntia. Esilämmitysajan pidentäminen 24 tuntiin ei sanottavasti lisännyt sinkin sitoutumista. Kuviota 2 varten laskettiin Zn-atomien ja $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -molekyylien välisen suhteen logaritmi. Katalyytin

Esimerkki 3

Sinkki/zeoliitti-katalyyttien aktiivisuus

Sinkki/zeoliitti-katalyytin aktiivisuus arvioitiin n-butaanin konversion ja aromaattiselektiivisyyden perusteella. Kokeet suoritettiin mikroreaktorissa normaalipaineessa, lämpötilan ollessa 450°...500°C. Katalyyttipanoksen määrä oli 5,0 g ja n-butaanin syöttövirtaus 5 g/h. Kaikille katalyyteille suoritettiin kaasuanalyysi, jolloin näyte otettiin viiden tunnin ajon jälkeen, lämpötilan ollessa vakio 450°C.

Keksinnön mukaan valmistetuista sinkki/zeoliitti-katalyyteista valittiin kolme kappaletta, joista kahden valmistuslämpötila oli ollut 430°C ja kolmannen 470°C. Katalyytit sisälsivät 0,66, 0,65 ja vastaavasti 1,07 paino-% sinkkiä. Ensimmäisen katalyytin kantajaa oli esikäsitelty 2 tuntia 500°C:ssa ennen varsinaista kiinnitysreaktioita. Referenssiksi valmistettiin kuivaimpregnoinnilla katalyyttejä, imeyttämällä 0,5 ml sinkkinitraattiliuosta H-ZSM5-zeoliitti/-silika-kantajan g:aa kohti. Katalyytti kuivattiin 115°C:ssa 12 h, minkä jälkeen katalyytti kalsinoitiin 540°C:ssa 4 h:n ajan. Impregnoimalla valmistetut katalyytit sisälsivät 0,15 ja 1,4 paino-% sinkkiä.

Tulokset käyvät ilmi taulukosta 2:

taa 225 minuuttia kantajan kanssa. Valmiin katalyytin Re-pitoisuus määritettiin. Taulukossa 3 on esitetty esikäsitely- ja reaktiolämpötilat.

Taulukko 3. Re/ γ -Al₂O₃-katalyytit

Näyte nro	Esikuumennus		Reaktiolämpötila	Re
	t [h]	T [°C]	[°C]	[p-%]
4.1	-	-	175	0,3
4.2	4	220	220	0,1
4.3	-	-	360	0,04
4.4	-	-	470	0,65
4.5	18	470	475	0,04
4.6	16	220		
	+ 16	470	470	0,04
4.7	17	470	360	0,01
4.8	18	470	220	0,01

Taulukon tuloksista käy ilmi, että pitkä esikäsitteily korkeassa lämpötilassa vähentää kantajaan sitoutuvan reniumin määrää. Eniten reniumia saadaan siksi kiinnitetyksi alumiinioksidin pintaan ilman mitään lämpöesikäsitteilyä.

Suoritettiin vielä kokeita, joissa kokeiltiin, miten Mg(thd)₂ lisäys vaikuttaa kantajan kykyyn sitoa reniumia. Alumiinioksidia käsiteltiin ensin 475°C:n lämpötilassa 18 tunnin ajan, sitten se jäähdytettiin 240°C:seen, minkä jälkeen Mg(thd)₂:tä höyrystettiin 75...85°C:ssa ja höyry saatettiin kosketuksiin kantajan kanssa. Reniumheptoksidista kiinnittyi tämän jälkeen 0,36 % reniumia kantajaan. Vertailukokeessa, jossa magnesium-dipivaloyylimetaania ei käytetty jäi reniumin pitoisuus 0,12 %:iin. Mg(thd)₂-käsitteily kolminkertaisti sitoutuneen Re:n määrän.

Kantajaan sitoutuneen Re:n määrä oli kaikissa kokeissa pieni, < 0,65 %, verrattaessa tavallisiin Re-metateesikatalyytteihin, jotka voivat sisältää jopa 15 % Re. Valmistettujen katalyyttien aktiivisuutta arvioitiin propeenin konversion perusteella. Tällöin voitiin todeta, että katalyyttien aktiivi-

moolia kromia. Reagenssia oli kokeissa siten noin 30...70-kertainen ylimäärä.

Sekä esikäsitteily- että kiinnityslämpötila vaikutti Cr:n sitoutumiseen. Katalyytin keskimääräinen Cr-pitoisuus esikäsitteilylämpötilan funktiona on esitetty kuviossa 5.

Kun esikäsitteily tapahtui 100°C:ssa oli Cr:n pitoisuus kantajan pintakerroksissa 0,14...0,3 paino-%. Reaktiolämpötilan korotus 175°C:sta 360°C:seen ei vaikuttanut Cr:n pitoisuuteen. Kun esikäsitteily suoritettiin 270°C:ssa ja varsinainen reaktio samassa lämpötilassa saatiin Cr:n pintakerrospitoisuudeksi 0,32 paino-%. Esikäsitteilylämpötilan nosto 100°C:sta 270°C:seen ei siten vaikuttanut Cr:n pitoisuuteen mainitussa reaktiolämpötilassa. Suorittamalla esilämmitys 360°C:ssa ja reaktio 175°C:ssa saatiin aikaan korkeimmat Cr-pitoisuudet (1,4...1,6 paino-%). Kloridijäämiä ei yleensä ollut havaittavissa kun reaktiolämpötila oli 175...360°C.

Kuvio 6 esittää reaktiolämpötilan vaikutusta kromin sitoutumiseen. Vastaavalla tavalla kuin kuviossa 2 laskettiin katalyyttisesti aktiivisen metallin suhde kantaja-molekyyleihin. Kuvioon on lisäksi merkitty piidioksidin pintaa peittävää monolayer-kerrosta vastaavat kromi- ja kromioksidimäärät. Kun esikuumennuslämpötila oli yli 480°C, Cr-pitoisuudet olivat < 0,02 paino-%. Mikäli esikuumennusta ei tehty, Cr-pitoisuudet olivat myös < 0,02 % riippumatta siitä, oliko reaktiolämpötila 175, 270 vai 360°C.

Mainittakoon, että viitteen [10] mukaan tulee piidioksidi-kantajan esikäsitteily yleensä suorittaa ainakin 400°C:n lämpötilassa, edullisesti lämpötila on 600°...800°C.

Kokeessa 6.4 saatettiin kantaja esikäsittelyn jälkeen ensin reagoimaan alumiinikloridin (AlCl_3) kanssa 270°C :ssa 150 minuutin ajan (2,4 mmoolia Al/g kantaja) ja senjälkeen tuotiin reaktiotilaan vesihöyryä 75 minuutin ajan. Kromyylikloridi lisättiin kuten yllä esimerkissä 5 on selostettu.

Valmistetut katalyytit sisälsivät 0,016...0,47 paino-% kromia, 0,32...6,2 paino-% titaania ja 0,49 paino-% alumiinia.

Esimerkki 7

Cr/silika-pohjaisten katalyyttien aktiivisuudet

Esimerkkien 5 ja 6 mukaan valmistetut katalyytit fluidisoitiin kuivassa ilmassa ja niitä kuumennettiin ensin $200\ldots 250^\circ\text{C}$:seen, jossa lämpötilassa ne pidettiin 4 tuntia, minkä jälkeen ne aktivoitiin lopullisesti kalsinoimalla korotetussa lämpötilassa ($580\ldots 780^\circ\text{C}$) noin 5 tuntia. Kalsinoitu materiaali jäähdytettiin 300°C :seen ja ilma vaihdettiin kuivaan happivapaaseen tyypeen.

Näin käsiteltyjä katalyyttejä käytettiin eteenin polymeroinnissa. Reaktiolämpötila oli 105°C ja kokonaispaine 4000 kPa. Väliaineena käytettiin isobutaania. Tulokset on annettu taulukossa 5:

Koska katalyytti jää tuotteeseen reaktion jälkeen on Cr-määrän vähentyminen polymeroinnissa arvokas lisäetu keksinnön mukaan valmistetuilla katalyyteillä.

ja reaktiotilan välille muodostetaan nousevan lämpötilan gradientti.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajaa esikäsitellään lämmöllä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajaa esikäsitellään lämmön lisäksi myös kemiallisesti, esim. vesihöyryllä tai vettä poistavalla aineella.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantajan esikäsitteily ja varsinainen reaktio suoritetaan samassa reaktiotilassa.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että varsinainen reaktio suoritetaan alipaineessa, tavallisesti 0,1...100 mbar:n paineessa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytin katalyyttisesti aktiivisen kohdan hapetusastetta muutetaan suorittamalla lämpökäsittely hapettavissa tai vastaavasti pelkistävissä olosuhteissa.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivisen osalajin ja kantajan muodostamaa yhdistelmää jälkikäsitellään saattamalla tämä kosketuksiin katalyyttiatomien sidosympäristöön vaikuttavan höyryn kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrynä käytetään vesihöyryä.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmävaiheet toistetaan perkkäin ainakin yhden kerran ainakin yhdelle toiselle katalyyttisesti aktiiviselle aineelle.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila pidetään jokaisen me-

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi syöttöelin käsittää syöttöputkeen (12) sijoitetun avoimen astian (16), johon kiinteä lähtöaine on sijoitettavissa ja josta lähtöaine on höyrystettävissä lämmittimen (9) avulla.

17. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi syöttöelin käsittää nestemäisen lähtöaineen lähteen (14).

18. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi syöttöelin käsittää kaasumaisen lähtöaineen lähteen (15).

värme.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att bäraren förbehandlas förutom med värme även kemiskt, t.ex. med vattenånga eller med ett ämne som avlägsnar vatten.
6. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att förbehandlingen av bäraren och den egentliga reaktionen utförs i samma reaktionskammare.
7. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att den egentliga reaktionen utförs i undertryck, vanligen vid ett tryck av mellan 0,1 och 100 mbar.
8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att oxidationsgraden hos det katalytiskt aktiva stället på katalysatorn ändras genom en värmebehandling som utförs i oxiderande respektive reducerande förhållanden.
9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den kombination som bildas av den katalytiskt aktiva specien och bäraren efterbehandlas genom att den bringas i kontakt med ånga som inverkar på bindningsomgivningen kring katalysatoratomerna.
10. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d av att vattenånga används såsom ånga.
11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att förfarandestegen upprepas successivt åtminstone en gång för åtminstone ett andra katalytiskt aktivt ämne.
12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen hålles under varje förfarandesteg högre än kondenseringstemperaturen för respektive använt katalytiskt aktivt ämne.
13. Anordning för framställning av en heterogen katalysator bestående av åtminstone ett katalytiskt aktivt ämne samt ett

17. Anordning enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone ett matarorgan omfattar en källa (14) för vätskeformigt utgångsmaterial.

18. Anordning enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone ett matarorgan omfattar en källa (15) för gasformigt utgångsmaterial.

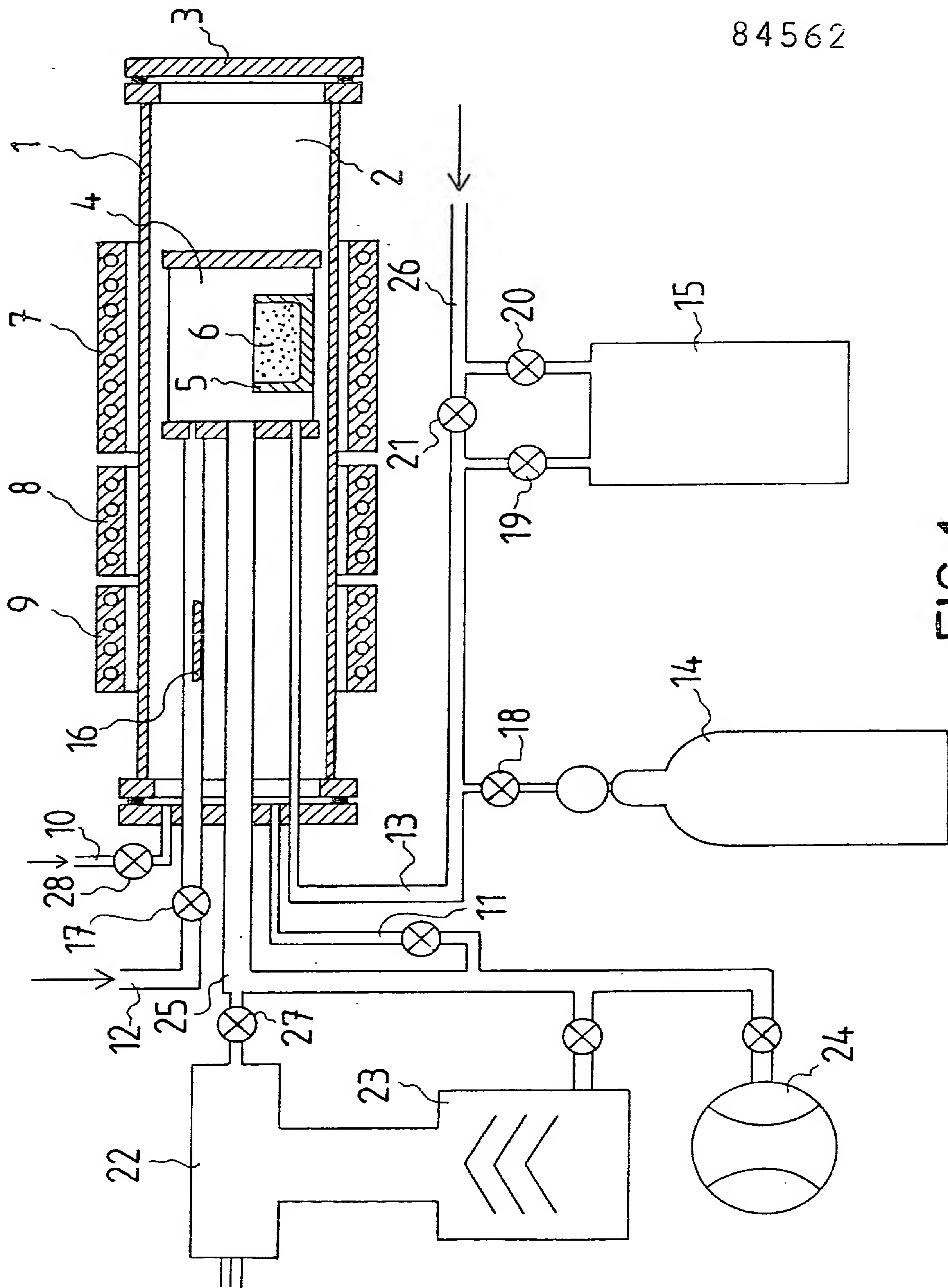
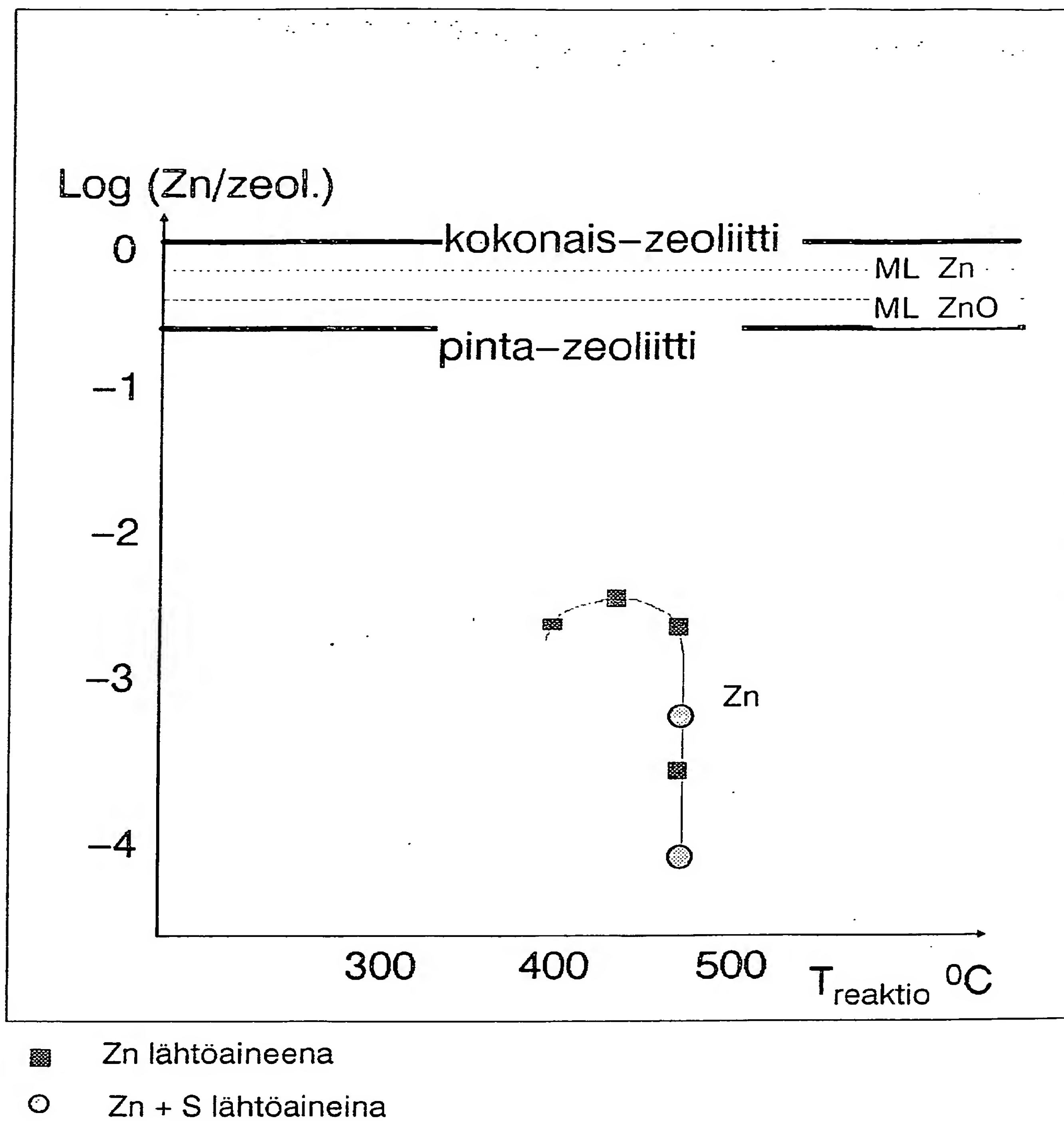
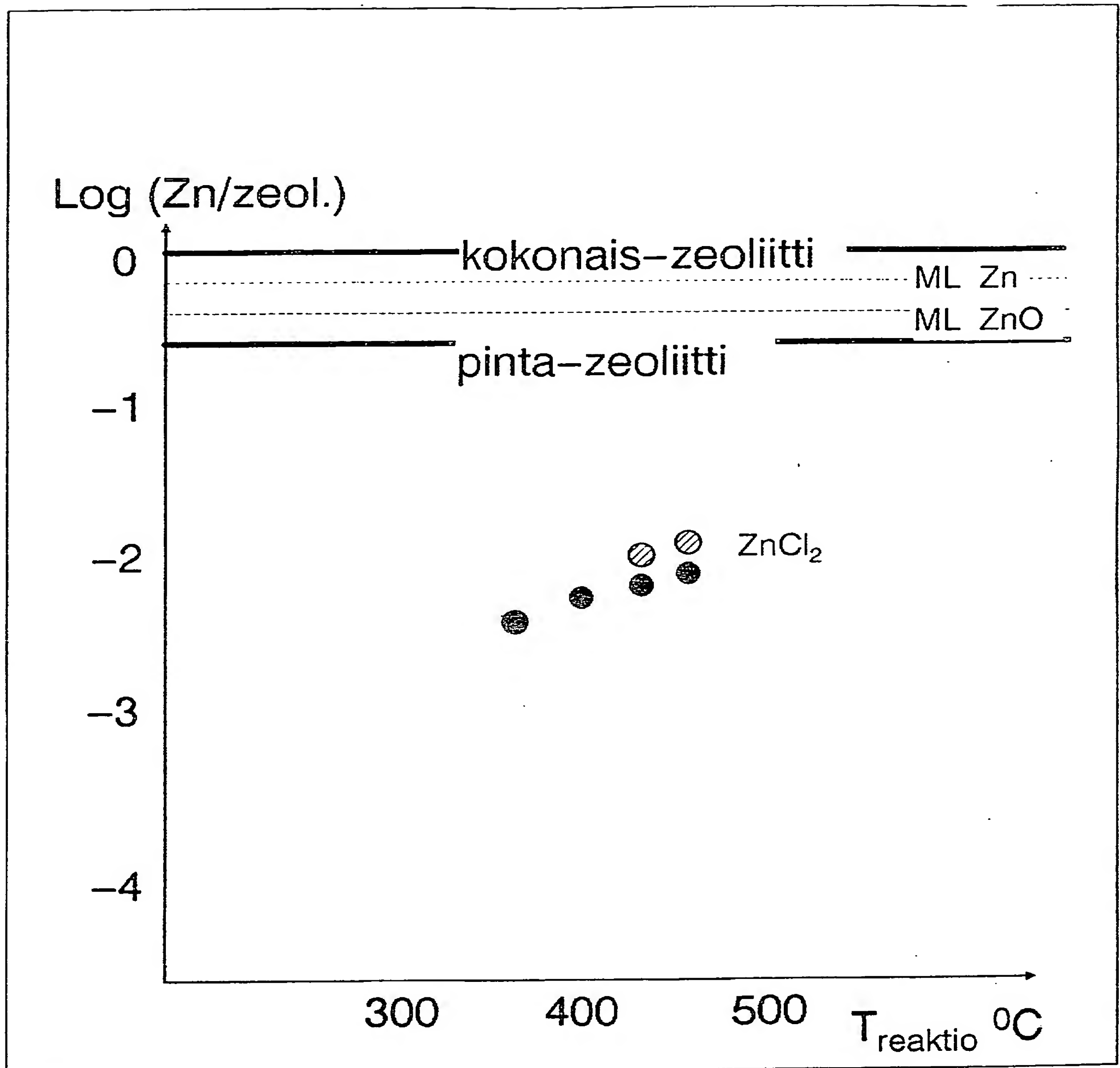


FIG. 1



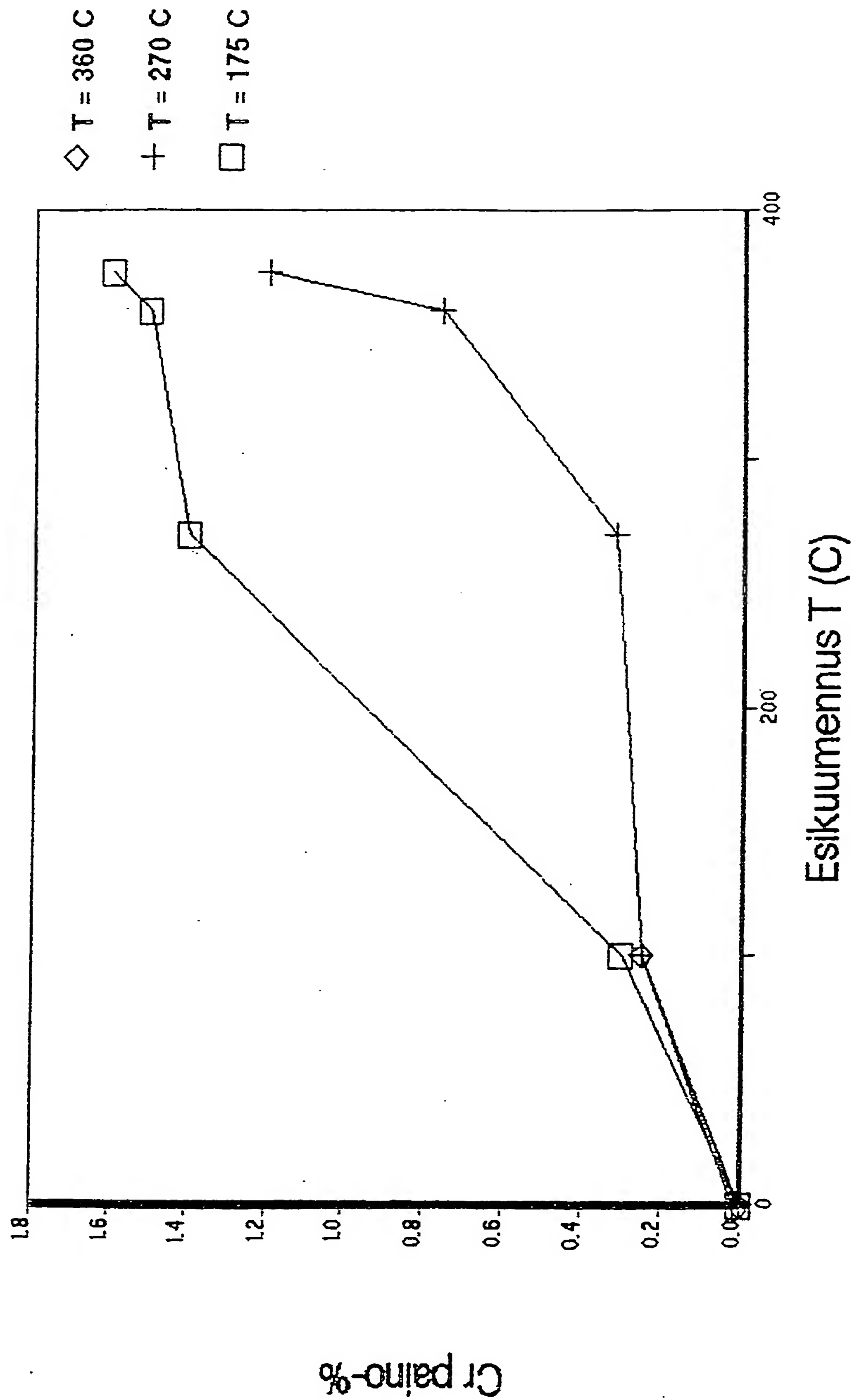
Kuva 2. Sinkin sitoutuminen zeoliittiin reaktiolämpötilan funktiona.



● Ei esikuumennusta

○ Esikuumennus 16–24 tuntia reaktiolämpötilassa

Kuva 3. Sinkin sitoutuminen ZnCl₂:sta reaktiolämpötilan funktiona.



Kuva 4. Kantajan esikuumennuksen vaikutus kromin sitoutumiseen silikalle CrO_2Cl_2 :sta. Reaktio tehtiin kolmessa eri lämpötilassa ($T = 175, 270$ ja 360°C).

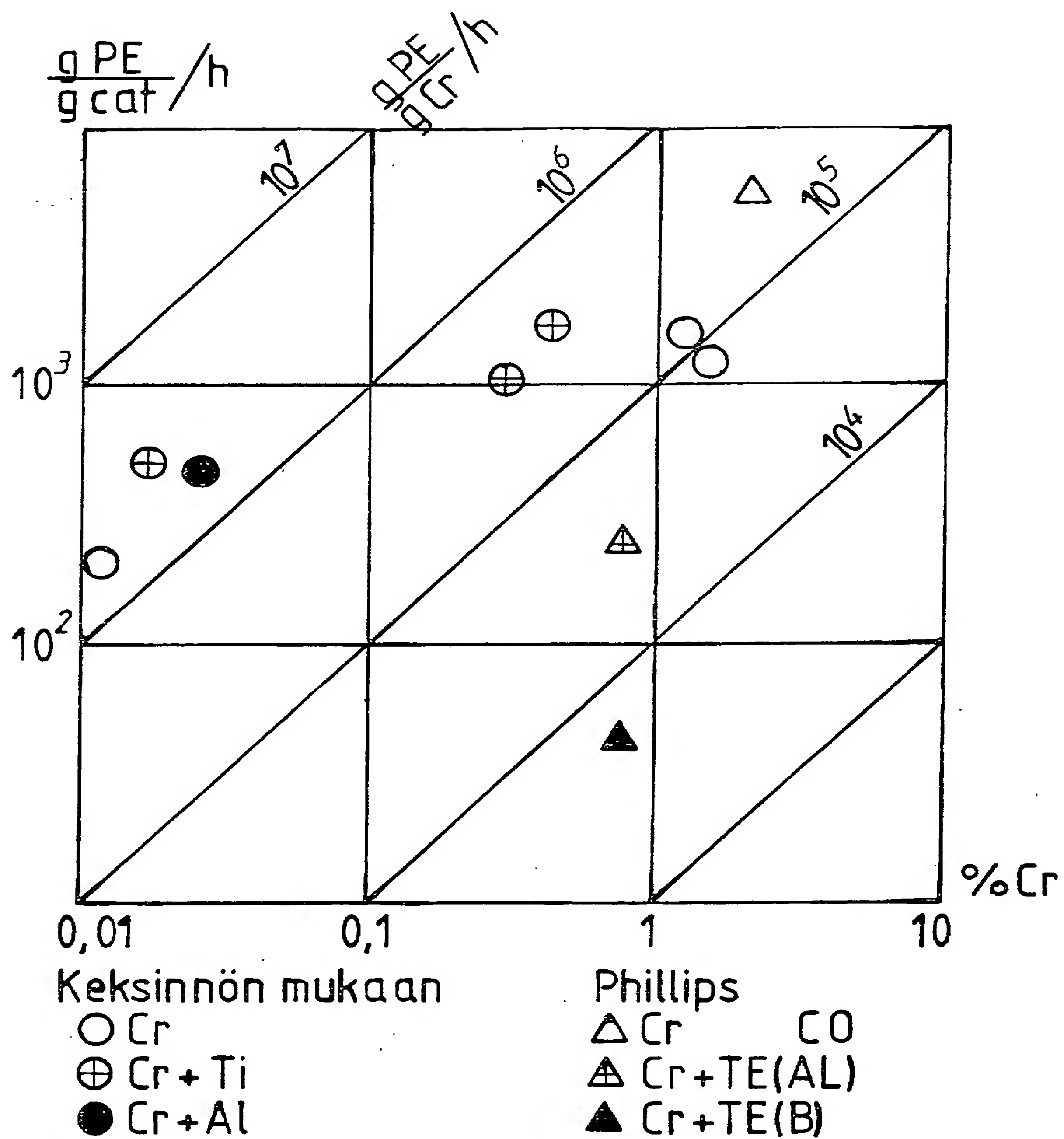


FIG. 6